

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-242808

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 9 月 19 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P N			
C 0 8 K 7/02	K K N			
// (C 0 8 L 69/00				
67: 04				
101: 06)				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-35598

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 3 月 7 日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号

(72) 発明者 橋元 喜秀

東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 21 号 帝人化
成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、剛性、機械的特性に優れ、かつ成形品の光沢、表面外観が良好な繊維強化芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とする。

【構成】 芳香族ポリカーボネート樹脂、繊維状充填剤からなる組成物にヒドロキシル基含有重合体およびポリラク톤を配合した繊維強化ポリカーボネート樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂50～99.9重量%および(B) $L/D \geq 3$ の繊維状充填剤を20重量%以上含有する充填剤0.1～50重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して、(C) ヒドロキシル基含有重合体0.05～30重量部および(D) ポリラクトン0.05～30重量部を配合してなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は繊維強化芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。更に詳しくは剛性、機械的特性等に優れ、かつ成形品とした場合の表面外観が良好な繊維強化芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガラス繊維、カーボン繊維などの繊維状充填剤で強化した芳香族ポリカーボネート樹脂は、芳香族ポリカーボネート樹脂の優れた特性を維持し、更に剛性、耐熱性、寸法安定性等に優れたエンジニアリングプラスチックとして各種工業分野において幅広く使用されている。

【0003】 これら繊維強化芳香族ポリカーボネート樹脂にて外観良好な成形品を得るためには金型温度を非常に高く設定する必要がある、成形サイクルが長くなるという欠点を有していた。そこで、ガラス短繊維とガラス極短繊維を一定割合で配合し、かつポリラク톤を少量配合することにより、繊維強化芳香族ポリカーボネート樹脂の持つ剛性、耐衝撃性を損なうことなく成形品の光沢、表面外観を改良する試み(特開平3-46023号公報)がなされているが、十分に改良されているとはいえないものであった。

【0004】 更に、繊維強化ポリカーボネート樹脂の持つ剛性、機械的特性等を損なうことなく成形品の光沢、表面外観が良好である組成物が要求されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、剛性、機械的特性に優れ、かつ成形品の光沢、表面外観が良好な繊維強化芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂、繊維状充填剤からなる組成物にヒドロキシル基含有重合体およびポリラク톤を配合する事により目的とする繊維強化ポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出し本発明に到達した。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂50～99.5重量%および(B) $L/D \geq 3$ の繊維状充填剤を20重量%以上含有

する充填剤0.1～50重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して、(C) ヒドロキシル基含有重合体0.05～30重量部および(D) ポリラクトン0.05～30重量部を配合してなることを特徴とする繊維強化芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に係るものである。

【0008】 本発明で使用する(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂は、2価フェノールより誘導される粘度平均分子量10,000～100,000、好ましくは15,000～60,000の芳香族ポリカーボネート樹脂であり、通常2価フェノールとカーボネート前駆体との溶液法あるいは熔融法で反応させて製造される。ここで使用する2価フェノールとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[通称ビスフェノールA]を対象とするが、その一部又は全部を他の二価フェノールで置換えてもよい。他の二価フェノールとしては、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等があげられる。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステル又はハロホルメート等があげられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、二価フェノールのジハロホルメート及びこれらの混合物である。芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当り、適当な分子量調節剤、分岐剤、反応を促進するための触媒等も使用できる。かくして得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。

【0009】 本発明で使用する(B) $L/D \geq 3$ の繊維状充填剤を20重量%以上含有する充填剤の例としては、ガラス繊維、カーボン繊維、炭化ケイ素繊維、黄銅繊維、ステンレス繊維、チタン酸カリウムあるいは、ほう酸アルミニウムよりなる繊維もしくはウィスカー、芳香族ポリアミド繊維などを挙げることができるが、ガラス繊維、カーボン繊維が好ましい。 $L/D \geq 3$ の繊維状充填剤の含有量が20重量%未満では十分な補強効果が得られず好ましくない。更にこれらの $L/D \geq 3$ の繊維状充填剤はアミノ系シランカップリング剤および/またはエポキシ系シランカップリング剤で表面処理が施されておりエポキシ樹脂および/またはウレタン樹脂で集束されたガラス繊維、エポキシ樹脂および/またはウレタン樹脂で集束されたカーボン繊維が特に好ましい。これら繊維状充填剤は、繊維による補強効果の目安となる L/D (繊維長/繊維径)が3以上のものである。 L/D が3未満の繊維状充填剤を使用したのでは十分な補強効果が得られない。 $L/D \geq 3$ の繊維状充填剤以外の充填剤としては、例えばシリカ、タルク、マイカ、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスパウダー、金属粉、二硫

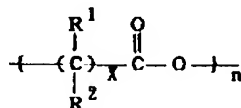
化モリブデン等で例示される板状、フレーク状、粉末状等の充填剤である。

【0010】本発明において使用する(C)ヒドロキシル基含有重合体は、プロトン供与特性を有するヒドロキシル基をその構造内に含む全ての重合体である。適当な重合体の例としては、ポリビニルアルコール、オレフィン・ビニルアルコール共重合体およびポリオレフィン・ポリビニルアルコールブロック共重合体等の主鎖内に既にヒドロキシル基を含有する重合体または共重合体、その他ポリオレフィン、ポリスチレンまたはゴムエラストマーをベースとした重合体に官能性ヒドロキシル基をグラフトすることにより得られるグラフト共重合体を挙げることができる。これらのヒドロキシル基含有重合体の内、脂肪族もしくは芳香族のジオールとエピハロヒドリンからなる重合体が好ましく、更に好ましくは、フェノキシ樹脂および／またはエポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールAとエピクロヒドリンより合成されるビスフェノールA型フェノキシ樹脂および／またはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFとエピクロヒドリンより合成されるビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック、O-クレゾールノボラックをグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の骨格中にダイマー酸を変性したグリシジルエステルやダイマー酸ジグリシジルエステル、およびゴム変性、3級脂肪族変性による可とう性エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【0011】本発明において使用する(D)ポリラクトンとは、繰返し単位の一般式が

【0012】

【化1】



【0013】(ここでR¹、R²は水素または炭素数1～5個のアルキル基、好ましくは水素またはメチル基であり、Xは2～10、好ましくは3～8であり、nは50～3000、好ましくは80～2000である。)で表されるものである。かかるポリラクトンの末端基は通常、水酸基もしくはカルボン酸基であるが、これら末端基をエステル化、エーテル化したものを用いてもよい。これらポリラクトンとしては、数平均分子量約10000～200000のポリカプロラクトンが特に好適である。

【0014】本発明における樹脂組成物は、上記4種類の成分を混合する事により製造される。混合割合は(A)芳香族ポリカーボネート樹脂50～99.9重量%、好ましくは70～99.9重量%と(B)L/D≥3の繊維状充填剤を20重量%以上含有する充填剤0.50

1～50重量%、好ましくは0.1～30重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して(C)ヒドロキシル基含有重合体0.05～30重量部、好ましくは1～20重量部および(D)ポリラクトン0.05～30重量部、好ましくは1～20重量部配合してなる。

【0015】(B)L/D≥3の繊維状充填剤を20重量%以上含有する充填剤の配合量が50重量部を超えると成形性が極端に低下し、0.1重量部未満では十分な補強効果が得られない。(C)ヒドロキシル基含有重合体の配合量が30重量%を超えると十分な機械的強度が得られず、0.05未満では外観改良効果が不十分となる。また、(D)ポリラクトンの配合量が0.05重量部未満では外観改良効果が不十分であり、30重量部を超えると熱変形温度の低下が大きくなり好ましくない。

【0016】本発明における、上記芳香族ポリカーボネート樹脂、ヒドロキシル基含有重合体、ポリラクトン、充填剤からなる組成物の調製は、通常の混合機、混練機で実施される。すなわち、各成分をV型ブレンダー、リボンミキサーまたはタンブラー等に投入し均一に混合した後、一軸または二軸等の通常の押出機で熔融混練し冷却後ペレット状に切断する。このとき、ガラス繊維や他成分の一部を押出機の途中から添加してもよい。また、成分の一部をあらかじめ混合、混練後、更に残りの成分を添加し押出してもよい。

【0017】本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、難燃剤(例えば、臭素化ビスフェノール、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネート等)、難燃助剤(例えば、三酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等)、安定剤(例えば、リン酸エステル、亜リン酸エステル等)、酸化防止剤(例えばヒンダードフェノール系化合物等)、光安定剤、着色剤、発泡剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、等を配合してもよい。また、少量の他の熱可塑性樹脂および／またはゴム等を添加してもよい。

【0018】かくして得られた組成物は、射出成形、押出成形、圧縮成形または回転成形等の任意の方法で容易に成形することができる。

【0019】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明する。なお、評価は下記の方法によった。

表面外観；目視により表面外観を評価した。評価基準は以下の通りである。

○：充填剤の浮きがわからず、充填剤なしの時に近い外観。

△：充填剤の浮きが少しわかる。

×：充填剤の浮きがわかる。

衝撃強度；ASTMD256に従い、[1/8"]試験片にてノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。

荷重たわみ温度；ASTMD648に従い、18.6kgf/cm²荷重にて荷重たわみ温度を測定した。

成形性；射出圧800kgf/cm²で、アルキメデス型スパイラルフロー（厚3mm）により流動長を測定した。

【0020】〔実施例1～5及び比較例1～4〕表1に示す各成分を表1記載の量混合し、径30mmのベント式押出機〔ナカタニ（株）製VSK-30〕によりシリンダー温度280℃でペレット化した。このペレットを120℃で5時間乾燥した後、射出成形機〔日本製鋼所（株）製J-120SA〕によりシリンダー温度280℃、金型温度70℃で試験片を作成し、評価結果を表1

10 に示した。

【0021】なお、表1記載の各成分を示す記号は下記の通りである。

（A）芳香族ポリカーボネート樹脂

ビスフェノールA型ポリカーボネート：パンライトL-1250 帝人化成（株）製、粘度平均分子量25,000（以下PCと称す）

（B）充填剤

*

*①CF：カーボン繊維（PAN系）、径=7μm、エポキシ系集束剤で集束後、約10mmに切断したチョップドストランドを使用した。

【0022】②CS：ガラス繊維、径=13μm、エポキシ系およびウレタン系集束剤で集束後、約7mmに切断したチョップドストランドを使用した。

（C）ヒドロキシル基含有重合体

③ビスフェノールA型フェノキシ樹脂：フェノトートYP-50 東都化成（株）製

④ビスフェノールA型エポキシ樹脂：エポトートYD-7020 東都化成（株）製

（D）ポリラクトン

ポリ-ε-カプロラクトン：プラクセルH-7ダイセル工業（株）製、数平均分子量90,000（以下PCLと称す）

【0023】

【表1】

	各成分の混合割合						評価結果			
	PC	充填剤		ヒドロキシル基含有重合体		PCL	衝撃強度	荷重たわみ温度	成形性 Δ ¹ /Δ ² 70-長	表面外観
	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	種類	添加量	添加量				
	合計100重量部				(重量部)	(重量部)				
実施例1	70	②	30	③	5	10	12	110	28	○
実施例2	80	②	20	④	5	15	11	105	32	○
実施例3	90	①	10	⑤	10	10	10	111	28	○
実施例4	85	①	15	④	10	10	11	112	29	○
実施例5	55	②	55	③	20	10	12	110	26	○
比較例1	70	②	30	-	-	15	6	100	34	△
比較例2	70	②	30	③	10	-	13	125	26	×
比較例3	45	②	55	③	10	20	10	110	15	×
比較例4	70	①	30	⑤	10	40	8	88	38	○

【0024】

【発明の効果】本発明の組成物は、剛性、機械的特性、表面外観などに優れており、電気・精密機器の外装部品

40 などに好適である。また、短い成形サイクルにて外観良好な成形品を得る事ができる。